

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-206088

(43)Date of publication of application : 28.07.2000

(51)Int.Cl.

G01N 27/416

G01N 27/327

(21)Application number : 11-006910

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 13.01.1999

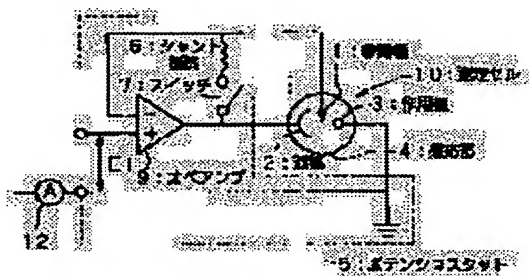
(72)Inventor : SAITO SOICHI
SAITO ATSUSHI

(54) CHEMICAL SENSOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the generation of trouble in an electrode or a responsive film by always stabilizing the potential of each electrode regardless of the presence of a measuring soln.

SOLUTION: When a soln. is in contact with a responsive part 4, a switch 7 is opened by a soln. sensor (not shown in a drawing) and a measuring circuit becomes the circuit constitution of a usual potentiostat 5 and measures a Faraday current proportional to the amt. of a reacted substance to determine the concn. of the soln. When the responsive part becomes the non-contact state with the soln., a reference electrode 1 is not equivalently connected to the soln. and, therefore, the negative feedback circuit from the reference electrode 1 to an operational amplifier 9 is opened. However, the soln. sensor senses the absence of the soln. to close the switch 7 and the negative feedback circuit from a shunt resistor 6 to the operational amplifier 9 is formed. By this constitution, an opposed electrode 2 is held to constant voltage E_i and the potential of an acting electrode 3 also becomes stable and the current flowing from the opposed electrode 2 to the acting electrode 3 also becomes stable. As a result, the damage possibility of a functional film or respective electrodes is eliminated.



EGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3275865

[Date of registration] 08.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(11)特許出願公開番号

特開2000-206088

(P2000-206088A)

(43)公開日 平成12年7月28日(2000.7.28)

(51) Int.Cl.?

識別記号

FI

テーマコード(参考)

G O I N 27/416

G O I N 27/46

3 0 1 Z

27/327

27/30

3 5 3 Z

審査請求 有 請求項の数 6 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特題平11-6910

(22) 出願日

平成11年1月13日(1999.1.13)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 齊藤 裕一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 齋藤 敦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100108578

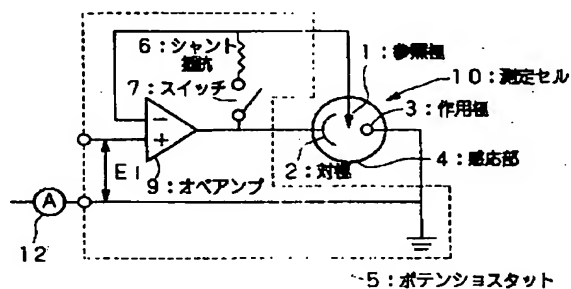
弁理士 高橋 詔男 (外3名)

(54)【発明の名称】 化学センサ

(57) 【要約】

【課題】 測定溶液の有無に拘わらず、常に各電極の電位が安定するようにして、電極や感応膜に故障が生じないようにする。

【解決手段】 感応部４に溶液が接しているときは、溶液感知センサ（図示せず）によりスイッチ７は開となり、測定回路は通常のポテンショスタット５の回路構成となり、反応した物質の量に比例するファラデー電流を測定して溶液の濃度を定量することができる。感応部４が溶液と非接触となると、等価的に参照極１が溶液８に接続されないので、参照極１からオペアンプ９への負帰還回路はオープンになる。しかし、溶液感知センサが溶液の無いことを感知してスイッチ７を閉じ、シャント抵抗６からオペアンプ９への負帰還回路が形成される。これにより、対極２は一定電圧 E_i に保持され、作用極３の電位も安定し、対極２から作用極３へ流れる電流も安定する。よって、機能性膜や各電極が損傷する虞はなくなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 参照極と作用極と対極とを有し、少なくとも前記作用極が感応膜に覆われ、前記参照極の電位を負帰還して、前記作用極の電位を前記参照極の電位に対して一定電位に保つように前記対極の電位を出力するポテンショスタット回路を用いて、前記対極から前記作用極に流れる電流を測定して、前記感応膜の表面に接触する溶液中の基質濃度を定量する化学センサにおいて、前記参照極と前記対極とを等価的に接続する回路に並列にインピーダンスを介在させ、該インピーダンスによって前記差動増幅器の負帰還ループを形成したことを特徴とする化学センサ。

【請求項2】 前記インピーダンスは抵抗であって、該抵抗は前記感応膜の外部に設けられ、前記感応膜の表面に前記溶液が接触していないときは、前記抵抗は前記負帰還ループを形成し、前記感応膜の表面に前記溶液が接触しているときは、前記抵抗は前記負帰還ループより開放されていることを特徴とする請求項1記載の化学センサ。

【請求項3】 前記インピーダンスは抵抗であって、該抵抗は前記感応膜の内部に設けられ、前記感応膜の表面に前記溶液が接触していないときは、前記抵抗は前記負帰還ループを形成し、前記感応膜の表面に前記溶液が接触しているときは、前記抵抗は前記負帰還ループより開放されていることを特徴とする請求項1記載の化学センサ。

【請求項4】 前記抵抗には直列にスイッチが接続され、前記感応膜の表面に前記溶液が接触しているときは、前記スイッチは開となり、前記感応膜の表面に前記溶液が接触していないときは、前記スイッチは閉となることを特徴とする請求項2または請求項3記載の化学センサ。

【請求項5】 前記感応膜の近傍には、該感応膜と溶液との接触の有無を感知する溶液感知センサが設けられ、該溶液感知センサが感知した情報に基づいて、前記スイッチを開または閉とすることを特徴とする請求項4記載の化学センサ。

【請求項6】 前記感応膜は固定化酵素膜であることを特徴とする請求項1ないし請求項5の何れかに記載の化学センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶液中の特定成分濃度を定量する化学センサに係り、特に、電極電位を常に安定にすることのできるプレーナ型化学センサの回路構成に関する。

【0002】

【従来の技術】電流検出型の化学センサは溶液中で作用極と参照極の間に所定の電位を加え、そのときに流れる電流値によって溶液濃度を測定する素子である。電流は

溶液中に電極で反応する物質がないときに流れるベース電流と、作用極の表面で反応する酸化・還元物質の量に比例して流れるファラデー電流とから成る。このため、ベース電流とファラデー電流を測定すれば溶液中の物質濃度を定量することができる。電流検出型化学センサには作用極と参照極のみからなる2極方式と、作用極、参照極、対極からなる3極方式とがある。

【0003】2極方式では参照極を基準にして作用極に所定の電位を与えて測定を行う。このとき電極間に外部から印加される電圧を E_{appl} 、溶液のオーミック抵抗を R_{sol} 、電流を I とすると、電極間の電位差 E は、 $E = E_{appl} + I \cdot R_{sol}$

となる。したがって、実際に加えられる電圧、すなわち電極間の電圧 E は、外部から印加した電圧 E_{appl} より $I \cdot R_{sol}$ だけずれてしまう。また、参照極を通して大きな電流が流れると、参照極の電位を決めている活性種の酸化体、還元体の濃度が変化し、参照極の電位が平衡値からずれてしまう。

【0004】このような不具合をなくするための3極方式では、参照極、作用極の他に対極が加わる。各電極は定電圧電源であるポテンショスタットに接続され、作用極の電位は参照極を基準として規制される。この場合、参照極にほとんど電流が流れないため参照極、作用極間の電圧が一定に保たれ、精度の良い測定が可能になる。

【0005】図5は、従来の3極式化学センサの原理を示す概略回路図である。同図において、測定セル10は溶液（図示せず）に浸っており、有機膜の感応部4が溶液と接触した状態で、作用極3に所定の電位を印加すると、作用極3と対極2との間に電流が流れる。対極2の電位は作用極3の電位が一定になるようにポテンショスタット5'によって調整される。このポテンショスタット5'の回路はオペアンプ9を用いた負帰還回路であり、反転入力端子（-）に入力される参照極1の帰還電位と、非反転入力端子（+）に加えられる入力電圧 E_{in} との差電圧 ΔE に基づいて生成されるオペアンプ9の出力電圧が、対極2に印加される入力電圧となる。このときオペアンプ9のゲインは非常に大きいため、差電圧 ΔE は近似的に0と見なされ、参照極1の電位は入力電圧 E_{in} の一定値に保たれる。このため、参照極1と作用極3は測定溶液中で一定の電位に保たれているので、安定した電流値を測定することが出来る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、感応部4に溶液が接触していない場合には参照極3と対極2との間がオープンになる。したがって、オペアンプ9の負帰還ループが形成されなくなり作用極3の電位が不安定状態となる。この不安定な電位が参照極1よりオペアンプ9の反転入力端子（-）に入力される。このため、オペアンプ9の出力電位、したがって対極2の電位 E_c が不安定となる。このときの対極2の電位 E_c はオペアンプ9

の動作可能な範囲で変動するので、例えば、 $\pm 15V$ といった電気化学反応系としては極めて大きな電圧変動となり、各電極上に形成された酵素膜などの機能性有機膜が破壊されたり、電極が酸化したり、あるいは破壊したりするなどの不具合を生じる。

【0007】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、測定溶液の有無に拘わらず、常に、各電極の電位を安定にして故障が生じないようにし、もって信頼性の高い化学センサを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明の化学センサは、参照極と対極との回路に並列に、インピーダンスとスイッチの直列回路を設ける。そして、感応膜に溶液が接触していないときのみ、このスイッチを閉じて、参照極から定電圧差動増幅器への負帰還ループの代わりに、インピーダンスによる負帰還ループを形成したことを特徴とする。これにより定電圧差動増幅器の帰還系がオープンになることはなくなるので、各電極の電位は安定し、機能性膜や電極が破損する虞もなくなる。

【0009】すなわち、本発明の化学センサは、参照極と作用極と対極とを有し、少なくとも前記作用極が感応膜に覆われ、前記参照極の電位を負帰還して、前記作用極の電位を前記参照極の電位に対して一定電位に保つように前記対極の電位を出力するポテンショスタット回路を用いて、前記対極から前記作用極に流れる電流を測定して、前記感応膜の表面に接触する溶液中の基質濃度を定量する化学センサにおいて、参照極と対極とを接続する等価回路に並列にインピーダンスを介在させ、このインピーダンスによって差動増幅器の負帰還ループを形成したことを特徴とする。

【0010】実施しやすい手段としては、インピーダンスを抵抗とし、この抵抗を感応膜の外部に設け、感応膜の表面に溶液が接触していないときは、抵抗は負帰還ループを形成し、感応膜の表面に溶液が接触しているときは、抵抗は負帰還ループを開放されるように構成したことを特徴とする。尚、前記抵抗は前記感応膜の内部に設けてもよい。具体的な回路構成としては、抵抗に直列にスイッチを設け、感応膜の表面に溶液が接触しているときはスイッチを開とし、感応膜の表面に溶液が接触していないときは、スイッチを閉とするようにすればよい。また、スイッチの開、閉検出手段として、感応膜の近傍に、感応膜と溶液との接触の有無を感知する溶液感知センサを設け、この溶液感知センサが感知した情報に基づいて、スイッチを開または閉にすればよい。尚、感応膜としては固定化酵素膜が好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて本発明の実施の形態を詳細に説明する。図1は、本発明の一実施の形

態の3極式化学センサの原理を示す概略回路図である。尚、各回路部品の符号は、図5の従来回路と同一部品は同一符号で表してある。図1に示すように、センサ素子である測定セル10には、参照極1、対極2および作用極3が設けられており、これらの電極が感応部4に覆われている。すなわち、図2のセンサ素子の断面図に示すように、測定セル10は、絶縁基板11上に参照極1と対極2と作用極3とが所望の間隔で配置され、これらの電極を、酵素膜及び透過膜からなる有機膜で覆い感応部4を形成して構成されている。したがって、サンプル溶液が感応部4の有機膜に接触することによって、各電極が作用して電流が流れ、溶液濃度が定量できるようになっている。

【0012】再び図1に戻って、このように構成された測定セル10の各々の電極は、リード線を介してポテンショスタット5に接続されている。このポテンショスタット5は、オペアンプ9による定電圧電源回路、及び対極2と作用極3に流れるサンプル溶液電流を電流計11によって測定する電流測定回路からなっている。そして、センサ素子である測定セル10の感応部4のみが溶液と接触し、ポテンショスタット5の回路部品は全て筐体などに収納され、溶液と接触しないように構成されている。

【0013】ポテンショスタット5の回路構成としては、オペアンプ9の反転入力端子(-)には参照極1の負帰還電圧が入力され、非反転入力端子(+)には安定化された電源電圧 E_i が入力されている。さらに、オペアンプ9の出力より対極2に接続され、参照極1の帰還電圧と電源電圧 E_i の差電圧が0になるように制御された電圧が、対極2に印加されるようになっている。また、対極1から作用極3に流れる電流が電流計11で測定されるようになっている。

【0014】さらに、本発明による付加回路として、ポテンショスタット5内で、オペアンプ9の反転入力端子(-)と出力端子との間に、シャント抵抗6とスイッチ7の直列回路が接続されている。すなわち、等価的に、参照極1と対極2を接続する回路に、並列に、シャント抵抗6とスイッチ7の直列回路が設けられたことになる。尚、スイッチ7は、測定セル10に設けられた溶液感知センサ(図示せず)によって動作するように構成され、感応部4が溶液に接触すると接点が開き、溶液から離れると閉じる動作をするようになっている。

【0015】参照極1には、自身が溶液と反応しないと、表面のインピーダンスが大きくなる特性が要求され、これを満足するために難溶性塩である $Aq/AqCl$ が用いられることが多い。対極2及び作用極3は化学的に安定で溶液と反応せず、溶液との間にスムーズに電流を流すことのできる材料などが適しており、さらに作用極3には測定しようとする基質との酸化還元反応が起こりやすい性質が必要である。作用極3及び対極2の材料とし

ては、白金やカーボンなどが好んで用いられる。また、これらの電極上に機能性膜を設ければ基質の選択性を著しく向上させることができる。例えば、酵素膜を設けたバイオセンサはその良い例である。

【0016】図3は、図1の3極式化学センサの溶液測定時の等価回路である。また、図4は、図1の3極式化学センサの溶液非接触時の等価回路である。これらの等価回路は、参照極1の出力電位をオペアンプ9に帰還する負帰還回路になっている。また、各電極が溶液8と接触すると、界面に電気二重層が形成されるので、各電極は抵抗と容量の並列で表されるが、説明を簡単にするため、各電極を抵抗のみで表現する。尚、動作上はこのように考えても差し支えない。また、電極上に酵素膜などの機能性膜が形成されている場合にも、これらを抵抗の一部と考え、同様の等価回路に置き換えることが出来る。

【0017】次に、本発明の3極式化学センサの動作について、図3及び図4の等価回路を用いて説明する。まず、感応部4に溶液8が接触している測定状態では、図3に示すように、図示しない溶液感知センサによってスイッチ7は開となり、測定回路は通常のポテンショスタットの回路構成となる。したがって、オペアンプ9の非反転入力端子(+)に所定の電源電圧 E_i が印加されると、対極2の出力電位によって参照極1の電位は入力電圧 E_i と同じ値に保たれる。したがって参照極1に対する作用極3の電位は $-E_i$ に保たれる。この電位は測定対象物質に応じて設定され、 $\pm 1V$ 以内に取られるのが普通である。すなわち、 $1V$ 以上になると水の電気分解が起こったり、目的外の物質が電極と反応したり、電極、酵素膜が損傷を受けたりするためである。このように、感応部4が溶液8と接触し、作用極3上で目的物質が酸化あるいは還元されると、反応した物質の量に比例するファラデー電流が流れる。この電流を測定することにより、測定溶液の濃度を定量することができる。

【0018】次に本発明の特徴である感応部4の保護について説明する。化学センサを洗浄あるいは、測定後放置した場合には感応部4が溶液と非接触状態になる。このときの等価回路は図4のようになる。すなわち、感応部4が溶液と非接触となると、等価的に参照極1が溶液8に接続されないのので、参照極1からオペアンプ9の反転入力端子(-)への負帰還回路はオープンになる。しかし、溶液感知センサ(図示せず)が溶液のないことを感知してスイッチ7が閉じ、シャント抵抗6を介してオペアンプ9への負帰還回路が形成される。これによって、対極2の電位は一定電圧 E_i に保たれるので作用極3の電位も安定し、機能性膜や電極が損傷する虞はなくなる。

【0019】このように、本発明の化学センサは、検出回路の参照極1と対極2との間にシャント抵抗6とスイッチ7の直列回路が設けてある。そして、感応部4が溶

液に接しているときは、このシャント抵抗6がスイッチ7によってオープンとなり、通常の測定を行うことができる。また、感応部4が溶液と非接触のときはスイッチ7が閉じ、シャント抵抗6を介してオペアンプ9の負帰還回路を形成するので、対極2と作用極3との間に大きな電流が流れることはなくなり、感応部4を保護することができる。

【0020】また、シャント抵抗6はポテンショスタット5内に設けた場合は、特に防水性を考慮することなく通常のディスクリート部品で構成することが出来る。さらに、シャント抵抗6は、溶液接触の有無によってスイッチでON/OFFする構成になっているので、抵抗の値には特に制限はない。尚、この実施の形態では、シャント抵抗6及びスイッチ7をポテンショスタット5内に設けたが、センサ素子である測定セル10内に設けてもよい。この場合は、シャント抵抗6は防水性の部品にする必要がある。

【0021】以上述べた実施の形態は本発明を説明するための一例であり、本発明は、上記の実施の形態に限定されるものではなく、発明の要旨の範囲で種々の変形が可能である。例えば、スイッチをトランジスタなどの半導体スイッチにして、溶液接触の有無によって半導体スイッチがON/OFFするように構成してもよい。また、負帰還回路は実施の形態の回路に限らず、参照極がオープンになったら帰還回路を構成するような回路であればどのような回路でも本発明の範囲に入ることは云うまでもない。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の化学センサによれば、感応部が溶液と非接触状態になっても、電源安定化回路の負帰還回路がシャント抵抗を介して形成されるので、対極の電位は所定の電圧に保たれる。これによって、対極と作用極の間に大きな電流が流れることがなく、各電極及び各電極上に形成された機能性膜が損傷されるおそれはない。したがって、サンプル溶液の有無を確認することなく、センサ電源を投入することができるので、極めて使い勝手のよい化学センサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施の形態の3極式化学センサの原理を示す概略回路図である。

【図2】 図1に適用されるセンサ素子の断面図である。

【図3】 図1の3極式化学センサの溶液測定時の等価回路である。

【図4】 図1の3極式化学センサの溶液非接触時の等価回路である。

【図5】 従来の3極式化学センサの原理を示す概略回路図である。

【符号の説明】

(5)

特開2000-206088

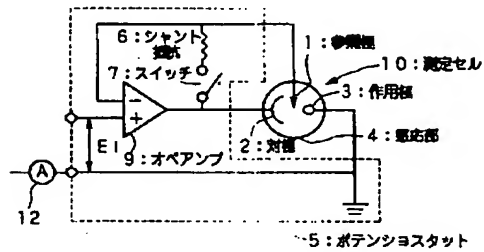
7

8

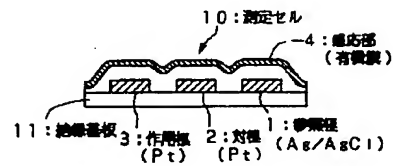
1…参照極、2…対極、3…作用極、4…感応部、
5、5'…ポテンシオスタット、6…シャント抵抗、7*

*…スイッチ、8…溶液、9…オペアンプ、10…測定セル
ル、11…絶縁基板、12…電流計

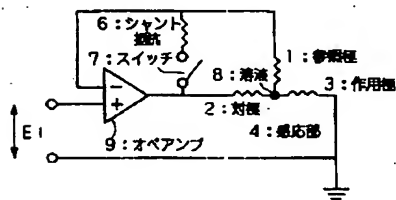
【図1】



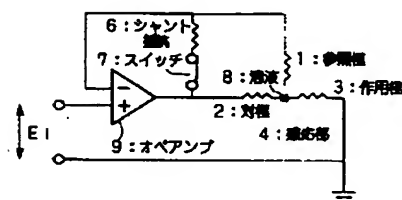
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

